

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
29. Januar 2004 (29.01.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/009043 A1

(51) Internationale Patentklassifikation: A61K 7/032

07405 (US). MACCHIO, Ralph [US/US]; 24 Cherokee
Ct, Sparta, NJ 07971 (US).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/007751

(74) Anwälte: WALTER, Wolf-Jürgen usw.; Gulde Hengel-
haupt Ziebig & Schneider, Schützenstrasse 15-17, 10117
Berlin (DE).(22) Internationales Anmeldedatum:
16. Juli 2003 (16.07.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(81) Bestimmungsstaaten (national): CA, US.

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,
HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).(30) Angaben zur Priorität:
102 33 288.6 18. Juli 2002 (18.07.2002) DE

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): COTY B.V. [NL/NL]; Oudeweg 147, NL-2031 CC
Haarlem (NL).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): LOGINOVA, Yelena
[US/US]; 785 Mace Ave 6E, Bronx, NY 10467 (US).
FARER, Alan [US/US]; 91 Alize Drive, Kinnelon, NJ

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: MOISTURE-RESISTANT MASCARA COMPOSITION

(54) Bezeichnung: FEUCHTIGKEITSBESTÄNDIGE MASCARA-ZUSAMMENSETZUNG

(57) Abstract: The invention relates to a moisture-resistant mascara composition with increased moisture and wear resistance. The mascara composition contains a complex, comprising 0.1 to 10 wt. % of a water-soluble polymer, selected from polyvinylpyrrolidone, vinyl acetate/vinyl pyrrolidone copolymers and mixtures thereof, 0.5 to 10 wt. % stearic acid and 1 to 40 wt. % of a wax or a wax mixture, whereby the complex exists as an oil phase emulsified in an aqueous phase and is produced by addition of the water-soluble polymer or copolymer to the oil phase, consisting of the molten wax or wax mixture and stearic acid, to form a stable colloidal complex and said complex is emulsified to give a homogeneous form with an aqueous phase. The complex, in which the water-soluble polymer is contained in the oil phase leads to mascaras with an exceptional plasticity and moisture resistance.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine Mascara-Zusammensetzung mit erhöhter Feuchtigkeits- und Abriebbeständigkeit. Die Mascara-Zusammensetzung enthält einen Komplex, bestehend aus 0,1 bis 10 Gew.-% eines wasserlöslichen Polymeren, ausgewählt unter Polyvinylpyrrolidon, Vinylacetat/Vinylpyrrolidon-Copolymeren und Gemischen davon, 0,5 bis 10 Gew.-% Stearinsäure und 1 bis 40 Gew.-% eines Wachses oder Wachsgemisches, wobei der Komplex als Ölphase in einer wässrigen Phase emulgiert vorliegt und hergestellt, indem man in die Ölphase, bestehend aus dem geschmolzenen Wachs oder Wachsgemisch und Stearinsäure, das wasserlösliche Polymere oder Copolymere einbringt bis zur Bildung eines stabilen kolloidalen Komplexes, und diesen Komplex in homogener Form mit einer Wasserphase emulgiert. Der Komplex, bei dem das wasserlösliche Polymere in der Ölphase enthalten ist, führt zu Mascaras mit einer außergewöhnlichen Plastizität und Feuchtigkeitsbeständigkeit.

WO 2004/009043 A1

Feuchtigkeitsbeständige Mascara-Zusammensetzung

Die Erfindung betrifft eine Mascara-Zusammensetzung mit erhöhter Feuchtigkeits- und Abriebbeständigkeit.

Es ist bekannt, Polyvinylpyrrolidon wegen seiner guten Haftungseigenschaften an keratinischen Substraten als Filmbildner in Haarsprays oder Mascaras einzubringen. Als teilweise öllösliches aber insbesondere wasserlösliches Material hat Polyvinylpyrrolidon hygroskopische Eigenschaften, die die Stabilität des Endproduktes nach seinem Auftragen auf Haare oder Wimpern verringern und zum Verschmieren des Mascaras und damit zur Verkürzung der Tragezeit beiträgt.

Die US-A-6255421 beschreibt ein Polymerisationsverfahren zur Herstellung eines Vinylpolymeren aus Vinylmonomeren wie u.a. Vinylpyrrolidon oder Comonomere mit Vinylacetat, bei dem ein mit Öl gequollenes Polymerpulver hergestellt werden kann, das mit Wasser zur Bildung einer gleichmäßigen flüssigen Emulsion verarbeitet werden kann. Hierzu sind spezielle Verfahrensschritte notwendig.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine Mascara-Zusammensetzung mit verbesserter Feuchtigkeitsbeständigkeit und Abriebbeständigkeit sowie ausgezeichnete Haftung bereitzustellen.

Erfindungsgemäß ist die Mascara-Zusammensetzung gekennzeichnet durch einen Komplex, bestehend aus

0,1 bis 10 Gew-% eines wasserlöslichen Polymeren, ausgewählt unter Polyvinylpyrrolidon, Vinylacetat/Vinylpyrrolidon-Copolymeren und Gemischen davon,

0,5 bis 10 Gew-% Stearinsäure und

1 bis 40 Gew-% eines Wachses oder Wachsgemisches,

wobei der Komplex als Ölphase in einer wäßrigen Phase emulgiert vorliegt.

Bei dem erfindungsgemäßen Mascara liegt das wasserlösliche Polymere nicht wie bisher bei bekannten Präparaten in der Wasserphase gelöst vor, sondern es befindet sich in der Ölphase und bildet zusammen mit Wachsen und Stearinsäure einen Komplex, der unübliche physikalische Eigenschaften hat. Dieser Komplex hat eine sehr gute Plastizität im Vergleich mit dem Wachsgemisch oder Wachs, die üblicherweise eingesetzt werden. Im Vergleich mit dem einfachen Polymerfilm auf der Oberfläche der Haare/Wimpern hat der Komplex eine deutlich erhöhte Feuchtigkeitsbeständigkeit und haftet sehr gut auf den Wimpern.

Da Mascara-Zusammensetzungen eine halbflüssige (oder halbfeste) Substanz darstellen, sind bei jeder Mascara-Anwendung die Verteilungs- und das Verfestigungseigenschaften der Produktes Merkmale von wesentlicher Bedeutung. Mit der vorliegenden Erfindung wird ein Produkt bereitgestellt, bei dem eine ausreichende Zeit zur Verteilung des Mascara auf den Wimpern zur Verfügung steht und das Ziel einer Wimpernverdickung, Wimpernverlängerung und Wimperndefinierung ohne unerwünschte negative Erscheinungsformen gewährleistet ist. Ermöglicht wird dies dadurch, daß die Einbeziehung der wasserlöslichen Polymeren in die Ölphase die Möglichkeiten für die Formulierung dieses Produktes mit z.B. wimpernverdickenden Eigenschaften verbessern. Eine verbesserte Abriebbeständigkeit und die Minimierung der hygroskopischen Eigenschaften der wasserlöslichen Polymeren sind das wesentliche Merkmal des erfindungsgemäßen Produktes.

Es wurde weiterhin gefunden, daß durch die Zusammenführung von PVP oder dem VA/VP-Copolymeren (im folgenden: PVP) mit dem Wachs und Stearinsäure und dem Eintrag starker mechanischer Kräfte bei Temperaturen im Schmelzbereich der Wachse bzw. 70-75 °C ein sehr homogener und stabiler Komplex entsteht, der zwar kein Komplex auf Basis chemischer Bindungen ist, jedoch ein sehr stabiles kolloidales System darstellt, aus dem PVP auch bei späterem Kontakt mit der wässrigen Phase nicht oder nur in ganz geringem Maße austritt. Das bedeutet, die zwischenmolekularen Kräfte sind so stark, dass sie eine Abwanderung von PVP im wesentlichen verhindern.

Versuche mit 4 Gew-% PVP in Wachs bzw. in Wasser haben gezeigt, daß nach Abdampfen des gesamten Wassers bei PVP/Wachs 5 Gew-% Feststoff erhalten wurden, was durch die Erhöhung um 1 Gew-% bereits darauf hindeutet, daß eine strukturelle Veränderung stattgefunden hat, während man bei PVP/Wasser die eingesetzten 4 Gew-% Feststoffe erhielt. Weiterhin wurde gefunden, dass bei dem erfindungsgemäßen Komplex große glänzende, schwach gelbliche, härtere Kristalle als Rückstand mikroskopisch erkennbar waren, während im anderen Falle bei in Wasser solubilisiertem PVP nur sehr kleine Teilchen bildeten.

Der wässrigen Phase oder der Ölphase oder als separate Phase können je nach Löslichkeit und Mischbarkeit weitere Hilfsstoffe, Trägerstoffe und Wirkstoffe oder Gemische davon zugesetzt werden.

Bevorzugte Gehalte an Stearinsäure liegen im Bereich von 2 bis 8 Gew-%. Bevorzugte Gehalte an Wachs, das vorzugsweise ein Gemisch mehrere Wachse ist, liegen im Bereich von 10 bis 28 Gew-%.

Das Verhältnis von wasserlöslichem Polymeren bzw. Copolymeren zu Stearinsäure kann für das Polymere 0,1 bis 50 Gew-% und für die Stearinsäure 50 bis 99,1 Gew-% betragen.

Die erfindungsgemäße Mascara-Zusammensetzung enthält weitere Hilfsstoffe, Trägerstoffe, Wirkstoffe oder Gemische davon.

Dazu gehören Konservierungsmittel, Farbstoffe, Pigmente mit färbender Wirkung, Verdickungsmittel, Duftstoffe, Alkohole, Polyole, Elektrolyte, Gelbildner, polare und unpolare Öle, weitere Polymere und/oder Copolymere, Emulgatoren, Stabilisatoren.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält der Komplex keine Ester, die das Polymere oder Copolymere lösen können.

Pigmente, Pigmentgemische oder Pulver mit pigmentartiger Wirkung, worunter auch solche mit Perlglanz-Effekt zu verstehen sind, können zum Beispiel umfassen Eisenoxide, natürliche Aluminiumsilicate wie Ocker, Titan(di)oxid, Glimmer, Kaolin, manganhaltige Tone wie Umbra und roter Bolus, Calciumcarbonat, Talkum, Glimmer-Titanoxid, Glimmer-Titanoxid-Eisenoxid, Wis-mutoxychlorid, Nylonkügelchen, Keramikkügelchen, expandierte und nichtexpandierte synthetische Polymerpulver, Cellulose/Rayon, Teflon, Baumwollfasern, pulverförmige natürliche organische Verbindungen wie gemahlene Festalgen, gemahlene Pflanzenteile, verkapselte und unverkapselte Getreidestärken sowie Glimmer-Titanoxid-organischer Farbstoff.

Zu Antioxidationsmitteln gehören Vitamine wie Vitamin C und Derivate davon, beispielsweise Ascorbylacetate, -phosphate und -palmitate; Vitamin A und Derivate davon; Folsäure und deren Derivate, Vitamin E und deren Derivate, wie Tocopherylacetat; Flavone oder Flavonoide; Aminosäuren, wie Histidin, Glycin, Tyrosin, Tryptophan und Derivate davon; Carotinoide und Carotine, wie z.B. α -Carotin, β -Carotin; Harnsäure und Derivate davon; α -Hydroxysäuren wie Citronensäure, Milchsäure, Apfelsäure; Stilbene und deren Derivate; sowie Granatapfelextrakte.

Mascaras mit der erfindungsgemäßen Zusammensetzung können als O/W- oder W/O-Emulsionen vorliegen. Geeignete Emulgatoren für O/W-Emulsionen sind beispielsweise Anlagerungsprodukte von 2-30 Mol Ethylenoxid an lineare C_8 - C_{22} -Fettalkohole, an C_{12} - C_{22} -Fettsäuren und an C_8 - C_{15} -Alkylphenole; C_{12} - C_{22} -Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von 1-30 Mol Ethylenoxid an Glycerin. Bevorzugte Emulgatoren sind z.B. solche wie Polysorbate 20.

Für W/O-Emulsionen ist es bevorzugt, den Emulgator in einer getrennten Stufe nach Bildung des o.g. Komplexes hinzuzusetzen. Copolymere von Polysiloxan-Polyalkylpolyethern sind mögliche Emulgatoren. Ein bevorzugter Emulgator ist Cetyl Dimethicone Copolyol.

Es ist weiterhin vorteilhaft, den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen entsprechende wasser- und/oder öllösliche UVA- oder UVB-Filter oder beide zuzusetzen. Zu vorteilhaften öllöslichen UVB-Filtern gehören 4-Aminobenzoesäure-Derivate wie der 4-(Dimethylamino)-benzoesäure-(2-ethylhexyl)ester; Ester der Zimtsäure wie der 4-Methoxyzimtsäure(2-ethylhexyl)ester, Benzophenon-Derivate wie 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon; 3-Benzylidencampher-Derivate wie 3-Benzylidencampher.

Bevorzugte öllösliche UV-Filter sind Benzophenone-3, Butyl-Methoxybenzoylmethane, Octyl Methoxycinnamate, Octyl Salicylate, 4-Methylbenzylidene Camphor, Homosalate und Octyl Dimethyl PABA.

Wasserlösliche UVB-Filter sind z.B. Sulfonsäurederivate von Benzophenon oder von 3-Benzylidencampher oder Salze wie das Na- oder K-Salz der 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure.

Zu UVA-Filtern gehören Dibenzoylmethan-Derivate wie 1-Phenyl-4-(4'-isopropylphenyl)propan-1,3-dion.

Die Wachse können ausgewählt werden unter natürlichen pflanzlichen Wachsen, tierischen Wachsen, natürlichen und synthetische

Mineralwachsen und synthetischen Wachsen. Dazu gehören beispielsweise Carnaubawachs, Candelillawachs, Ozokerit, Bienenwachs, Montanwachs, Wollwachs, Ceresin, Mikrowachse, Hartparaffin, Petrolatum, Silicone, Polyethylenglycol- oder -glycolesterwachse, mikrokristalline Wachse. Gemische mehrerer Wachse sind bevorzugt, wie z.B. Paraffinwachs, Carnaubawachs und Bienenwachs.

Es wurden Vergleichsversuche durchgeführt, z.B. ein Feuchtigkeitstest gegenüber handelsüblichem PVP/VA Copolymer (Luviskol®VA64W) unter Verwendung einer Feuchtigkeitskammer bei 32 °C, 80% relativer Luftfeuchtigkeit für 24 Std.

Der Wachskomplex aus: Bienenwachs/Stearinsäure/Carnaubawachs/Candelillawachs und PVP im Verhältnis 6:5:2:1:4 und handelsübliches PVP/VA Copolymer wurden auf ein inertes Substrat als 200 µm Film bis zur vollständigen Trocknung aufgetragen. Dann wurden die Probekörper für 24 Stunden in die Feuchtigkeitskammer gebracht.

Das Gewicht der Probekörper wurde in der folgenden Reihenfolge ermittelt:

- Wiegen des Substrates
- Wiegen des feuchten Films
- Wiegen des trockenen Films vor der Feuchtigkeitskammer
- Wiegen des Films nach der Feuchtigkeitskammer.

Die Ergebnisse zeigten, daß der Wachs/Stearinsäure/PVP-Komplex eine 1,5- bis 2,5-fache Feuchtigkeitsbeständigkeit hatte im Vergleich mit dem handelsüblichen PVP/VA Copolymer. Dies zeigt deutlich die beträchtlich erhöhte Feuchtigkeitsbeständigkeit.

Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung einer feuchtigkeitsbeständigen Mascara-Zusammensetzung, das dadurch gekennzeichnet, daß man eine Ölphase, bestehend aus Wachsen oder Wachsgemischen und Stearinsäure bis zur Schmelze erhitzt, in die Schmelze bei Rührgeschwindigkeiten von 100 bis

2500 U/min ein teilchenförmiges wasserlösliches Polymeres, ausgewählt unter Polyvinylpyrrolidon, Vinylacetat/Vinylpyrrolidon-Copolymeren und Gemischen davon, in die Schmelze einträgt und bis zur Homogenität rührt, und

- a) zur Herstellung einer W/O-Emulsion in das homogene Gemisch Pigmente bis zur vollständigen Dispersion der Pigmente einbringt und eine wäßrige Phase hinzugibt, die aus Wasser und gegebenenfalls weiteren Hilfsstoffen, Trägerstoffen, Wirkstoffen und Gemischen davon besteht, und bei Temperaturen im Bereich von 60 bis 75 °C bis zum Erreichen einer homogenen Emulsion rührt, das homogene Gemisch abkühlt, oder
- b) zur Herstellung einer O/W-Emulsion nach Zugabe von Pigmenten zu der wäßrigen Phase und nach deren Dispersion die Ölphase in die wäßrige Phase einbringt und bei 60 bis 75 °C bis zum Erreichen einer homogenen Emulsion rührt und dann abkühlt.

Das erhaltene Produkt zeigt keine zwei Phasen mehr, sondern ist eine homogene Substanz, bei der thermodynamische Faktoren und oberflächenaktive Mittel (Stearinsäure) alle Partikel zusammenhalten.

Die Erfindung soll nachstehend durch Beispiele näher erläutert werden. Alle Angaben erfolgen in Gewichtsprozent, sofern nichts anderes angegeben ist.

Beispiel 1 Mascara I

Phase A

Paraffinwachs	6
Carnaubawachs	4
Bienenwachs	3,5
Stearinsäure	5,5
Synthetischer Wachs	3
Cetyl Dimethicone Copolyol	1

Phase B

Polyvinylpyrrolidone	4
----------------------	---

Phase C

Wasser	q.s. ad 100
Polyvinylalkohol	3
Phase D	
Pigmente	8
Phase E	
Triethanolamine	2,2
Phase F	
Konservierungsmittel	0,2

Phase A wurde auf 80 °C unter Rühren erhitzt. Phase B wurde unter Homogenisierung bei etwa 1100 U/min in Phase A eingesprüht. Das Gemisch wurde homogenisiert für 20 min mit etwa 1500 U/min. Phase D wurde zugegeben und das Gemisch bis zur vollständigen Dispersion der Pigment homogenisiert. Danach wurde die Phase C und E zugegeben und bei 65 °C emulgiert. Schließlich wurde Phase F bei etwa 40 °C zugegeben.

Das Gemisch wurde auf 30 °C abgekühlt und in geeignete Behälter abgefüllt.

Beispiel 2 **Mascara II**

Phase A

Wasser	q.s. zu 100%
Konservierungsmittel	0,3
Polyquarternium-10	0,3
Triethanolamine, 99%	1,5
Polysorbate 20	1,0
Propylene Glycol	4,0

Phase B

Pigmente	10
----------	----

Phase C

Synthetischer Bienenwachs	4,0
Carnaubawachs	3,0
Mikrokristalliner Wachs	5,0
Stearinsäure	6,0
Hydrogenated Castor oil	2,0

Phase D

PVP	3,0
-----	-----

Verfahrensweise:

Wasser wurde auf 70-75 °C erhitzt. Die weiteren Bestandteile der Phase A wurden in der angegebenen Reihenfolge zugegeben. Danach wurde Phase B zugegeben und bis zur vollständigen Dispergierung homogenisiert. Bis zu vollständigen Klarheit wurde die Phase C geschmolzen. Die Temperatur wurde bei 75-80 °C gehalten. Die Phase D wurde zur Phase C unter mäßigem Rühren gegeben und weiter bis zur Homogenität gerührt. Danach wurde die Ölphase zur Wasserphase gegebene und emulgiert. Das Gemisch wurde auf 30 °C abgekühlt und in geeignete Behälter überführt.

Patentansprüche

1. Feuchtigkeitsbeständige Mascara-Zusammensetzung, gekennzeichnet durch einen stabilen kolloidalen Komplex, bestehend aus 0,1 bis 10 Gew-% eines wasserlöslichen Polymeren, ausgewählt unter Polyvinylpyrrolidon, Vinylacetat/Vinylpyrrolidon-Copolymeren und Gemischen davon, 0,5 bis 10 Gew-% Stearinsäure und 1 bis 40 Gew-% eines Waxes oder Wachsgemisches, und hergestellt, indem man in die Ölphase, bestehend aus dem geschmolzenen Wachs oder Wachsgemisch und Stearinsäure, das wasserlösliche Polymere oder Copolymere einbringt bis zur Bildung eines stabilen kolloidalen Komplexes, und diesen Komplex in homogener Form mit einer Wasserphase emulgiert.
2. Mascara-Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Komplex keine Ester enthält, die das Polymere oder Copolymere lösen.
3. Mascara-Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzung weitere Hilfsstoffe, Trägerstoffe, Wirkstoffe oder Gemische davon enthält.
4. Mascara-Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzung einen Emulgator für die Ölphase und die wäßrige Phase enthält
5. Verfahren zur Herstellung einer feuchtigkeitsbeständigen Mascara-Zusammensetzung, dadurch gekennzeichnet, daß man eine

Ölphase, bestehend aus Wachsen oder Wachsgemischen und Stearinsäure bis zur Schmelze erhitzt, in die Schmelze bei Rührgeschwindigkeiten von 100 bis 2500 U/min ein teilchenförmiges, wasserlösliches Polymeres, ausgewählt unter Polyvinylpyrrolidon, Vinylacetat/Vinylpyrrolidon-Copolymeren und Gemischen davon, in die Schmelze einträgt und bis zur Homogenität rührt, und

- a) zur Herstellung einer W/O-Emulsion in das homogene Gemisch Pigmente bis zur vollständigen Dispersion der Pigmente einbringt und eine wäßrige Phase hinzugibt, die aus Wasser und gegebenenfalls weiteren Hilfsstoffen, Trägerstoffen, Wirkstoffen und Gemischen davon besteht, und bei Temperaturen im Bereich von 60 bis 75 °C bis zum Erreichen einer homogenen Emulsion rührt, das homogene Gemisch abkühlt, oder
- b) zur Herstellung einer O/W-Emulsion nach Zugabe von Pigmenten zu der wäßrigen Phase und nach deren Dispersion die Ölphase in die wäßrige Phase einbringt und bei 60 bis 75 °C bis zum Erreichen einer homogenen Emulsion rührt und dann abkühlt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/07751

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 A61K7/032

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 557 196 A (OREAL) 25 August 1993 (1993-08-25) the whole document	1-5
A	FR 2 659 011 A (OREAL) 6 September 1991 (1991-09-06) the whole document	1-5
A	WO 02 30368 A (COTY BV ; CERNASOV DOMINICA (US); KULKARNI RUPALI A (US); MACCHIO RALP) 18 April 2002 (2002-04-18) the whole document	1-5
A	US 5 874 072 A (ALWATTARI ALI ABDELAZIZ ET AL) 23 February 1999 (1999-02-23) the whole document	1-5
	----- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

1 December 2003

Date of mailing of the international search report

11/12/2003

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Fischer, J.P.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/07751

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>WO 99 20230 A (HOLLENBERG DETLEF ; HURSCHMANN BIRGITTA (DE); HENKEL KGAA (DE); EHLERS) 29 April 1999 (1999-04-29) the whole document</p>	1-5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/07751

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0557196	A	25-08-1993	FR 2687569 A1	27-08-1993
			AT 132360 T	15-01-1996
			CA 2089984 A1	22-08-1993
			DE 69301166 D1	15-02-1996
			DE 69301166 T2	29-08-1996
			EP 0557196 A1	25-08-1993
			ES 2082598 T3	16-03-1996
			JP 6009341 A	18-01-1994
			US 5849278 A	15-12-1998
			US 5858338 A	12-01-1999
FR 2659011	A	06-09-1991	FR 2659011 A1	06-09-1991
			AT 105171 T	15-05-1994
			AU 635630 B2	25-03-1993
			AU 7452491 A	18-09-1991
			CA 2046600 A1	02-09-1991
			DE 69101889 D1	09-06-1994
			DE 69101889 T2	22-12-1994
			EP 0471054 A1	19-02-1992
			ES 2052376 T3	01-07-1994
			WO 9112793 A1	05-09-1991
			JP 2623168 B2	25-06-1997
			JP 4505469 T	24-09-1992
			US 5925337 A	20-07-1999
WO 0230368	A	18-04-2002	DE 10053052 A1	06-06-2002
			WO 0230368 A2	18-04-2002
			EP 1324738 A2	09-07-2003
US 5874072	A	23-02-1999	US 5985258 A	16-11-1999
			AT 204155 T	15-09-2001
			AU 714229 B2	23-12-1999
			AU 5374396 A	18-11-1996
			CA 2218991 A1	31-10-1996
			CN 1183035 A	27-05-1998
			CZ 9703391 A3	18-03-1998
			DE 69614519 D1	20-09-2001
			DE 69614519 T2	08-05-2002
			EP 0824339 A1	25-02-1998
			ES 2159023 T3	16-09-2001
			JP 11504324 T	20-04-1999
			WO 9633690 A1	31-10-1996
WO 9920230	A	29-04-1999	DE 19746468 A1	22-04-1999
			AU 2150499 A	10-05-1999
			WO 9920230 A2	29-04-1999

INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

International Aktenzeichen

PCT/EP 03/07751

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 A61K7/032

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EP0-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 557 196 A (OREAL) 25. August 1993 (1993-08-25) das ganze Dokument	1-5
A	FR 2 659 011 A (OREAL) 6. September 1991 (1991-09-06) das ganze Dokument	1-5
A	WO 02 30368 A (COTY BV ; CERNASOV DOMINICA (US); KULKARNI RUPALI A (US); MACCHIO RALP) 18. April 2002 (2002-04-18) das ganze Dokument	1-5
A	US 5 874 072 A (ALWATTARI ALI ABDELAZIZ ET AL) 23. Februar 1999 (1999-02-23) das ganze Dokument	1-5
	-/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

1. Dezember 2003

Absenddatum des Internationalen Recherchenberichts

11/12/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Fischer, J.P.

INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 03/07751

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 99 20230 A (HOLLENBERG DETLEF ; HURSCHMANN BIRGITTA (DE); HENKEL KGAA (DE); EHLERS) 29. April 1999 (1999-04-29) das ganze Dokument	1-5

INTERNATIONALER RESEARCHBERICHT
Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 03/07751

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0557196	A	25-08-1993	FR 2687569 A1 27-08-1993
			AT 132360 T 15-01-1996
			CA 2089984 A1 22-08-1993
			DE 69301166 D1 15-02-1996
			DE 69301166 T2 29-08-1996
			EP 0557196 A1 25-08-1993
			ES 2082598 T3 16-03-1996
			JP 6009341 A 18-01-1994
			US 5849278 A 15-12-1998
			US 5858338 A 12-01-1999
FR 2659011	A	06-09-1991	FR 2659011 A1 06-09-1991
			AT 105171 T 15-05-1994
			AU 635630 B2 25-03-1993
			AU 7452491 A 18-09-1991
			CA 2046600 A1 02-09-1991
			DE 69101889 D1 09-06-1994
			DE 69101889 T2 22-12-1994
			EP 0471054 A1 19-02-1992
			ES 2052376 T3 01-07-1994
			WO 9112793 A1 05-09-1991
			JP 2623168 B2 25-06-1997
			JP 4505469 T 24-09-1992
			US 5925337 A 20-07-1999
WO 0230368	A	18-04-2002	DE 10053052 A1 06-06-2002
			WO 0230368 A2 18-04-2002
			EP 1324738 A2 09-07-2003
US 5874072	A	23-02-1999	US 5985258 A 16-11-1999
			AT 204155 T 15-09-2001
			AU 714229 B2 23-12-1999
			AU 5374396 A 18-11-1996
			CA 2218991 A1 31-10-1996
			CN 1183035 A 27-05-1998
			CZ 9703391 A3 18-03-1998
			DE 69614519 D1 20-09-2001
			DE 69614519 T2 08-05-2002
			EP 0824339 A1 25-02-1998
			ES 2159023 T3 16-09-2001
			JP 11504324 T 20-04-1999
			WO 9633690 A1 31-10-1996
WO 9920230	A	29-04-1999	DE 19746468 A1 22-04-1999
			AU 2150499 A 10-05-1999
			WO 9920230 A2 29-04-1999